

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—171733

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 11 B 7/24  
// B 41 M 5/00  
G 11 C 13/04

識別記号

庁内整理番号  
7247—5D  
7381—2H  
7343—5B

⑭ 公開 昭和58年(1983)10月8日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 光記録媒体

1号東京電気化学工業株式会社  
内

⑯ 特 願 昭57—53218

⑰ 発 明 者 黒岩顕彦

⑱ 出 願 昭57(1982)3月31日

東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号東京電気化学工業株式会社  
内

⑲ 発 明 者 南波憲良  
東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号東京電気化学工業株式会社  
内

⑳ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番  
1号

㉑ 発 明 者 浅見茂  
東京都中央区日本橋一丁目13番

㉒ 代 理 人 弁理士 石井陽一

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

基体上に、自己酸化性化合物または熱可塑性樹脂と光吸収体とを含む記録層を有し、当該記録層上に、金属元素を含有する樹脂層を有することを特徴とする光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

I 発明の背景

技術分野

本発明は光記録媒体、特にヒートモードの光記録媒体に関する。

先行技術

光記録媒体は、媒体と書き込みないし読取ヘッドが非接触であるので、記録媒体が摩

耗劣化しないという特徴をもち、このため、種々の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、暗室による画像処理が不要である等の点で、ヒートモード光記録媒体の開発が活発になつている。

このヒートモードの光記録媒体は、記録光を熱として利用する光記録媒体であり、その1例として、レーザー記録光で媒体の一部を融解、除去等して、ビットと称される小穴を形成して書き込みを行い、このビットにより情報を記録し、このビットを読み出し光で検出して読み出しを行うものがある。

そして、このようなビット形成型の媒体の1例として、ニトロセルロース等の自己酸化性化合物と光吸収体とを含む記録層を設け、ニトロセルロース等を分解させてビットを形成するものや、熱可塑性樹脂と光吸収体とからなる記録層を塗設し、樹脂を融解してビットを形成するものなどが知られている。

しかし、このような塗膜型記録層にビット

を形成する媒体では、読み出し光のくりかえし照射によつて、ビットの形状がしだいに変化してくる再生劣化が発生し、 $S/N$ 比が劣化してくるという欠点がある。

また、 $S/N$ 比自体も小さいという欠点がある。

これに対し、本発明者らは、先に、上記のようなビット形成型の記録層塗膜上に、さらの各種樹脂等からなる層を設け被覆する旨を提案している。

このような場合、記録層上に設けた層による放熱効果のため、読み出し光による再生劣化は減少する。

しかし、通常の樹脂層等を上層として設ける場合には、 $S/N$ 比は小さいままである。

## Ⅰ 発明の目的

本発明は、このような実状に鑑みなされたものであつて、その主たる目的は、塗膜型記録層にビットを形成するヒートモード光記録

る熱可塑性樹脂としては、公知の種々のものを用いることができ、ポリスチレン、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル等いずれも好適に使用される。

一方、これらとともに記録層に含有される光吸収体としては、各種染料、無機ないし有機の顔料、金属超微粉等いずれも好適に使用される。

そして、これらを含む記録層は、常法に従い塗設され、一般に $0.03 \sim 2 \mu$ 程度の厚さとされる。

なお、このような記録層には、この他、他のポリマーないしオリゴマー、各種可塑剤、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、安定剤、分散剤等が含有されていてもよい。

このような記録層を塗設する基体の材質には特に制限はなく、各種樹脂、ガラス、セラミックス、金属等いずれであつてもよい。

また、その形状は使用用途に応じ、テープ、ディスク、ドラム、ベルト等いずれであつて

媒体の再生劣化を格段と減少し、 $S/N$ 比をきわめて大きくせんとするものである。

本発明者らは、このような目的につき種々検討を行い、本発明をなすに至つた。

すなわち本発明は、基体上に、自己酸化性化合物または熱可塑性樹脂と光吸収体とを含む記録層を有し、当該記録層上に、金属元素を含有する樹脂層を有することを特徴とする光記録媒体である。

## Ⅱ 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

記録層に含有される自己酸化性化合物は、昇温したとき、酸化的な分解を生じるものである。このような自己酸化性化合物の例としては、特願昭55-99202号に記載したようなものを挙げることができるが、これらのうち、特にニトロセルロースが好適である。

また、自己酸化性化合物にかえて含有され

もよい。

なお、基体は、反射層等の下地層を有するものであつてもよい。

他方、記録層上には、金属元素を含有する樹脂層が形成される。

この場合、層中に含有される金属元素は、実質的には金属の凝集体粒子として析出しては存在しておらず、実質的に金属の原子サイズで樹脂中に相溶されるものである。

凝集体粒子として存在する場合、粒子サイズが $0.1 \mu$ 以上となると、記録の際の解像力が低いものとなつてしまい、また $0.001 \mu \sim 0.01 \mu$ 程度の粒子として存在するときには、粒子が黒体に近くなり、樹脂層の反射率が低くなり、 $S/N$ 比が低いものとなつてしまうからである。

金属元素が樹脂中に相溶される場合、金属元素自体は原子として存在してもよく、マトリックスとしての樹脂成分と化学結合、イオン結合、配位結合等により結合していてもよ

い。

なお、金属元素の種類は任意のものとする  
ことができる。

他方、樹脂層のマトリックスとしての樹脂  
成分には特に制限はなく、炭化水素系の有機  
高分子でも、B、O、N、Cl、F、S、Si  
等を含む有機高分子であつてもよい。

この場合、このようなマトリックスは、い  
わゆるプラズマ重合法にて形成されたもので  
あることが好ましい。

このとき、製造が容易で、しかも膜強度が  
十分高くなり、さらに膜の均一性も良好とな  
るからである。

ここに、プラズマ重合法は、有機物質モノ  
マーを低圧下で熱裂させ、直接ないしキャリ  
ヤカスを用いて低温プラズマとし、これから  
重合膜として基体上に析出させるものである。

このような場合、金属元素を含む樹脂層を  
形成するには、マトリックスとしての樹脂成  
分のプラズマ重合と、金属元素の蒸着、スベ

ッタリング、イオンブレーティング等の気相  
被着とを同時に行なうことによつてもよい。

ただ、このような場合、より好ましい膜機  
能においては、有機金属物質をモノマーとして  
用い、これをプラズマ重合して膜形成を行う  
ことにより、金属元素を含む樹脂層を形成す  
ることが好ましい。

このような場合、金属元素と樹脂成分との  
相溶性はきわめて良好となり、製造はより容  
易となる。

このような場合の有機金属物質としては、  
有機金属化合物、有機金属キレート化合物、  
有機金属塩いずれであつてもよい。

そして、好ましく使用できるモノマー有機  
金属塩としては、以下のような具体的代表例  
を挙げることができる。

#### i) 金属アルコキシド

チタニウムアルコキシド

例えば、チタンのブトキシド、クレジレ  
ート、(ジ-イ-プロポキシド)ラクテ

ート、エトキシド、2-エチルヘキソキ  
シド、ローノニレート、ロー(i)プロポ  
キシド、ステアリレート等

アルミニウムアルコキシド

例えば、アルミニウムのブトキシド、フ  
エノキシド、プロポキシド、メトキシド  
等

ニオブウムアルコキシド

例えば、ニオブのエトキシド、フエノキ  
シド等

テインアルコキシド

例えば、スズのジブチルテインジメトキ  
シド、トリブチルテインメトキシド

#### ii) 脂肪酸金属塩

コバルト塩

例えば、酢酸コバルトや、コバルトベン  
ゾエート、コバルトシクロエキサンプチ  
レート、コバルトオキサレート等

銅 塩

例えば、カッパ-アセテート、カッパ-

シクロヘキサンプチレート等

インジウム塩

例えば、インジウムアセテート等

鉄 塩

例えば、酢酸鉄等

ニッケル塩

例えば、ニッケルアセテート、ニッケル  
シクロヘキサンプチレート、ニッケル-  
ローフェニルグリシネート等

スズ 塩

例えば、ジブチルテインジラウレート、  
ジブチルテインマレート、トリブチルテ  
インアセテート、トリフェニルテインア  
セテート等

亜鉛 塩

例えば、ネオデカノエート、アセテート、  
シクロヘキサンプチレート、ステアレー  
ト等

#### iii) 金属アルキル

スズ化合物

例えば、ビス(トリローブチルティン)オキサイド、ジアリルジブチルティン、ジベンジルティンオキサイド、ジブチルティンオキサイド、ジオクチルティンオキサイド、ヘキサブチルジティン、ヘキサフェニルジティン、メチルトリフェニルティン、テトラアリルティン、テトラブチルティン、テトラエチルティン、テトラメチルティン、テトラフェニルティン、テトラプロピルティン、トリベンジルティンクロライド、トリフェニルティンクロライド、トリプロピルティンクロライド等

#### 亜鉛化合物

例えば、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛等

#### ジルコニウム化合物

例えば、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジルコニウムジアセテートオキサイド、ジルコニウ

ム2,4-ペンタンジオネート、ジルコニウムn-プロポキシド、ジルコニウムi-プロポキシド等

#### iv) 金属キレート

##### クロムキレート

例えば、ベンゼントリカルボニルクロミウム、ジベンゼンクロミウム、ビス(シクロペンタジエニル)クロミウム、2-エチルヘキサノエート、2,4-ペンタンジオネート等

##### コバルトキレート

例えば、コバルト2,4-ペンタンジオネート、ジカルボニルシクロペンタジエニルコバルト等

##### 銅キレート

例えば、2,4-ペンタンジオネート等インジウムキレート

例えば、2,4-ペンタンジオネート等

##### 鉄キレート

例えば、ビス(シクロペンタジエニル)

鉄、ビス(ジカルボニルシクロペンタジエニル鉄)、ビス[ジカルボニル(メチルシクロペンタジエニル)鉄]、ブタジエントリカルボニル鉄、n-ブチルフェロセン、トリブチルフェロセン、1,1-ジメチルフェロセン等

#### ニッケルキレート

例えば、ビス(カルボニルシクロペンタジエニルニッケル)、ビス(シクロペンタジエニル)ニッケル、ニッケル2-エチルヘキサノエート、ニッケル2,4-ペンタンジオネート等

なお、以上のような場合、プラズマ重合は、通常の条件にて行えばよく、モノマーの蒸発のさせかた、モノマーの流量、キャリアーガスをを用いるか否か、あるいはキャリアーガスの種類や流量等は種々変更可能である。

また、動作圧力は一般に $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$  Torr程度とする。さらに基板温度、放電形式、投入電力等も種々のものとして行うことができる。

以上のようにして形成される樹脂層は、記録層上に、通常、好ましくは $0.01$ ~ $0.5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01$ ~ $0.2\mu\text{m}$ の厚さに形成される。

$0.01\mu\text{m}$ 以上となると再生劣化は格段と減少する。

また、 $0.5\mu\text{m}$ 、特に $0.2\mu\text{m}$ 以下となると、記録層表面のビット形成に全く影響はなく、またビットに応じてプラズマ重合膜表面も変形し、読み出し光の信号処理システムに制約が生じない。

なお、このような金属元素を含む樹脂層中の金属元素の含有量は比較的広範囲に変更することができる。

この場合、金属元素の含有量は、設けられる層自体の屈折率と反射率とが所定の値となるように選択される。そして、層の屈折率は $1.4$ ~ $2$ 、また反射率は $4$ ~ $10\%$ と設定することが好ましい。

なお、有機金属物質をモノマーとしてプラ

ズマ重合層として設層する場合、層の金属含有量は、ほぼモノマー金属含有量とおりとなる。

#### IV 発明の具体的作用

本発明の媒体は、走行ないし回転下において、記録光をパルス状に照射する。このとき、記録層中の光吸収体の発熱により、自己酸化性化合物が分解するか、あるいは熱可塑性樹脂が融解し、ビットが形成される。

一方、上層は、一般に、ビットに凹じた変形を生じる。

このように形成されたビットは、やはり媒体の走行ないし回転下、読み出し光の反射光ないし透過光を検出することにより読み出される。

なお、記録層の樹脂成分として熱可塑性樹脂を用い、 $0.05\mu\text{m}$ 程度以上の記録層厚とすれば、一旦ビットを形成したテープを消去し、再書き込みを行うこともできる。

#### V 発明の具体的効果

(佐友化学工業株式会社製)とを、重量比で1:1となるように、エチルセロソルブ1:酢酸ブチル1:イソプロピルアルコール1:トルエン2の溶媒中に溶解分散した。

これをアクリル樹脂ディスク基体上に、 $0.6\mu\text{m}$ 厚に塗布設層して、記録層を形成した。

このような3種の試料につき、その1つはそのまゝ(A)、また残りについては、プラズマ重合膜を形成した(BおよびC)。

この場合、モノマーとしては、メキサメチルジシロキサン(B)、および有機金属物質であるジブチルティンマレート(C)を用いた。

内部電極型の放電形式にて、動作圧力0.3 Torrにて、モノマー液体中にArガスをバブリングし、Arキャリアーガスを $40\text{ml}/\text{min}$ の流量にて流し、放電パワー80W、電極間隙4cmにて、20℃に維持した基体上にプラズマ重合膜を析出させた。

膜厚はともに $0.1\mu\text{m}$ であつた。

また、設層された上層の25℃光学特性は

本発明によれば、再生劣化が格段と減少する。

これは、金属元素を含有する樹脂層による放熱効果によるものである。

この場合、記録層上に、通常の樹脂層を設層するときと比較して、再生劣化はより少なくなる。これは上層の熱伝導がより大きくなるためであると思料される。

また、金属元素を元素状に相溶して含む樹脂層からなるため、層の屈折率と反射率とがきわめて高く、S/N比はきわめて高くなる。

本発明者らは、本発明の効果を確認するため種々実験を行つた。以下にその1例を示す。

#### 実験例1

鹽素含量約12%で、JIS K 6703にもとづく粘度1/2秒のニトロセルロースと、光吸収体として平均孔径 $0.8\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにて濾過した銅-フタロシアニン系染料のオレオゾールファーストフルーエシ

下記表1に示されるとおりである。

表 1

媒 体	B	C
屈折率 $n_D$	1.4	1.9
反射率 (%)	4	10
透過率 (%)	95	90

次いで、これら3種の媒体A、B、Cにつき、これを回転させながら、出力10mWのHe-Neレーザー光を $0.8\mu\text{m}\phi$ に集光し、所定周波数で、100nsecのパルスとして照射した。

この結果、 $0.8\mu\text{m}\phi$ のビットが記録層あるいは上層の表面にトラック状に形成された。

この後、1mWのHe-Neレーザー光を1μsec巾、3KHzのパルスとして照射して、ディスク表面におけるピーク-ピーク間の当初のS/N比と5分間照射後のS/N比の再生劣化を測定した。

結果を表2に示す。

表 2

媒 体	S/N比 (dB)	再生劣化後の S/N 比
A	40	8
B	40	40
C	40	44

表1に示される結果から、本発明の効果が明白である。

なお、このような効果は、他の有機金属物質モノマーを用いてプラズマ重合膜を成膜したときも同様に実現することが確認されている。

#### 実験例2

ガラス基板上に、平均分子量3000のポリステレンと、光吸収体として、スミブラストグリーンG(住友化学工業株式会社製)とを、重合比で40:1にて含む記録層を塗設した。

回もの消去書込みが可能であること、そしてその際のS/N比が安定であることが確認されている。

このような2種の試料につき、その1つは、そのまま(1)、また残りについては、実験例1に準じ、ジブチルティンマレートモノマーとしたプラズマ重合膜を0.1 $\mu$ m厚に成膜した(2)。

次いで、これら2種の媒体D、Eにつき実験例1に準じ、記録を行ない、当初のS/N比と、S/N比の再生劣化を測定した。

結果を表3に示す。

表 3

媒 体	S/N比 (dB)	再生劣化後のS/N比 (dB)
D	35	9.5
E	38	38

表3に示される結果から、本発明の効果は明白である。

なお、本発明のテープEは、くりかえし何

代理人 弁理士 石 井 附 一

AT-NO: JP358171733A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58171733 A  
TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM  
PUBN-DATE: October 8, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
NANBA, NORIYOSHI  
ASAMI, SHIGERU  
KUROIWA, AKIHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TDK CORP	N/A

APPL-NO: JP57053218

APPL-DATE: March 31, 1982

INT-CL (IPC): G11B007/24, B41M005/00 , G11C013/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To reduce the deterioration of a heat-mode optical recording medium due to reproduction and to enhance the S/N ratio, by forming a resin layer contg. a metallic element on a recording layer contg. a self-oxidizable compound or a thermoplastic resin and a light absorber.

CONSTITUTION: Nitrocellulose is preferably used as a self-oxidizable compound. A thermoplastic resin such as polystyrene, polyamide, polyolefin or polyester may be used in place of the self-oxidizable compound. A dye, an inorg. or org. pigment, or hyperfine metallic powder is preferably used as a light absorber. A metallic element contained in a resin layer is required to be practically compatible with the resin in the atomic size of the

metal, and  
an organometallic compound, an organometallic chelate compound or an  
organometallic salt may be used in place of the metallic element.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio